

HEAT-SHRINKABLE POLYESTER-BASED FILM

Publication number: JP2004002828 (A)
Publication date: 2004-01-08
Inventor(s): ITO HIDEKI; TAHODA TADASHI; NAGANO HIROMU +
Applicant(s): TOYO BOSEKI +
Classification:
- **international:** **C08J5/18; C08J5/18;** (IPC1-7): C08J5/18; C08L67/00
- **European:**
Application number: JP20030116029 20030421
Priority number(s): JP20030116029 20030421; JP20020122565 20020424

Abstract of JP 2004002828 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat-shrinkable polyester-based film expressing good heat shrunken finish and having a function to reinforce a vessel to which the film is applied when used as a full label and provide a heat-shrinkable label by using the film. ; SOLUTION: The heat-shrinkable polyester-based film has heat-shrink rates, (A) 10-50% in the direction of maximum shrinkage in 70 [deg.]C hot water and (B) $\geq 70\%$ in the direction of maximum shrinkage in 85[deg.]C hot water and $\leq 10\%$ in the direction perpendicular to the direction of maximum shrinkage, and (C) 10-20% heat shrink difference - (%) expressed by formula $-X<SB>0</SB>-X<SB>10</SB>$, wherein $X<SB>0</SB>$ denotes the heat shrink rate in the direction of maximum shrinkage in 95[deg.]C hot water and $X<SB>10</SB>$ denotes the heat shrink rate in the direction of maximum shrinkage in 95 [deg.]C hot water after shrunken in 10%. ; COPYRIGHT: (C)2004,JPO

.....
Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-2828

(P2004-2828A)

(43) 公開日 平成16年1月8日 (2004.1.8)

(51) Int. Cl. ⁷

C08J 5/18

// C08L 67:00

F I

C08J 5/18

C08L 67:00

C F D

テーマコード (参考)

4 F 0 7 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2003-116029 (P2003-116029)

(22) 出願日 平成15年4月21日 (2003.4.21)

(31) 優先権主張番号 特願2002-122565 (P2002-122565)

(32) 優先日 平成14年4月24日 (2002.4.24)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(74) 代理人 100067828

弁理士 小谷 悦司

(74) 代理人 100075409

弁理士 植木 久一

(72) 発明者 伊藤 秀樹

愛知県犬山市大字木津字前畑344番地

東洋紡績株式会社犬山工場内

(72) 発明者 多保田 規

愛知県犬山市大字木津字前畑344番地

東洋紡績株式会社犬山工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱収縮性ポリエステル系フィルム

(57) 【要約】

【課題】フルラベルに用いても、良好な収縮仕上り性を発揮し得ると共に、装着した容器を補強し得る機能を有する熱収縮性ポリエステル系フィルムと、該フィルムを用いた熱収縮性ラベルを提供する。

【解決手段】熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、(A) 70℃の温水中、および (B) 85℃の温水中での熱収縮率が、(A) : 最大収縮方向で10～50%、(B) 最大収縮方向で70%以上、最大収縮方向の直交方向で10%以下であり、(C) 95℃の温水中での最大収縮方向の熱収縮率をX₀ (%)、10%熱収縮させたフィルムの95℃の温水中での最大収縮方向の熱収縮率をX₁₀ (%) とするとき、下式で示される熱収縮率差Δ (%) が10～20%であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムである。

$$\Delta = X_0 - X_{10}$$

【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、下記(A)～(C)を満足するものであることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

(A) 10cm×10cmの正方形に切り取った熱収縮性ポリエステル系フィルムの試料について、70℃の温水中に5秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率が10～50%。

(B) 10cm×10cmの正方形に切り取った熱収縮性ポリエステル系フィルムの試料について、85℃の温水中に5秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率が70%以上、最大収縮方向に直交する方向の熱収縮率が10%以下。

(C) 10cm×10cmの正方形に切り取った熱収縮性ポリエステル系フィルムの試料、および最大収縮方向に10%熱収縮させたフィルムを10cm×10cmの正方形に切り取った試料について、95℃の温水中に5秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときに測定される最大収縮方向の熱収縮率を、夫々 X_0 (%)、 X_{10} (%)とすると、下式で示される熱収縮率差 Δ (%)が10～20%。

$$\Delta = X_0 - X_{10}$$

【請求項2】

最大収縮方向に10%熱収縮した後のフィルムの該方向についての熱収縮応力値を、温度90℃、吹き出し速度5m/秒の熱風中、試験片幅20mm、チャック間距離100mmの条件で測定したとき、最大熱収縮応力値が7MPa以上である請求項1に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項3】

フィルムの最大収縮方向での厚み変位測定を、長さ50cm、幅5cmの試験片について行ったとき、下記に規定する厚み分布が6%以下である請求項1または2に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

$$\text{厚み分布} = [(\text{最大厚み} - \text{最小厚み}) / \text{平均厚み}] \times 100$$

【請求項4】

275℃での熔融比抵抗値が $0.70 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である請求項1～3のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項5】

請求項1～4のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムを用いたことを特徴とする熱収縮性ラベル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ラベル用途に好適な熱収縮性ポリエステル系フィルム、および該フィルムを用いた熱収縮性ラベルに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

熱収縮性プラスチックフィルムは、加熱によって収縮する性質を利用して、収縮包装、収縮ラベルなどの用途に広く用いられている。中でも、ポリ塩化ビニル系フィルム、ポリスチレン系フィルム、ポリエステル系フィルムなどの延伸フィルムは、ポリエチレンテレフタレート(PET)容器、ポリエチレン容器、ガラス容器などの各種容器において、ラベルやキャップシールあるいは集積包装の目的で使用されている。

【0003】

しかし、ポリ塩化ビニル系フィルムは、耐熱性が低い上に、焼却時に塩化水素ガスを発生したり、ダイオキシンの原因となるなどの問題を抱えている。また、熱収縮性塩化ビニル系樹脂フィルムをPET容器などの収縮ラベルとして用いると、容器をリサイクル利用する際に、ラベルと容器を分離しなければならないという問題がある。

【0004】

一方、ポリスチレン系フィルムは、収縮後の仕上り外観性が良好な点は評価できるが、耐溶剤性に劣るため、印刷の際に特殊な組成のインキを使用しなければならない。また、ポリスチレン系樹脂は、高温で焼却する必要がある上に、焼却時に多量の黒煙と異臭が発生するという問題がある。

【0005】

これらの問題のないポリエステル系フィルムは、ポリ塩化ビニル系フィルムやポリスチレン系フィルムに代わる収縮ラベルとして非常に期待されており、PET容器の使用量増大に伴って、使用量も増加傾向にある。

【0006】

これらの熱収縮性フィルムは、製造後、一旦ロール状に巻き取られ、このフィルムロールの形態で、各種図柄の印刷工程へ送られ、印刷終了後は、必要に応じて、最終製品に用いられるラベルなどのサイズに合わせてスリット加工され、さらに溶剤接着などの手段によりフィルムの左右端部を重ね合わせてシールしてチューブ状体にされ、このチューブ状体のものが裁断されて、ラベル、袋などの形態に加工される。そして、ラベルや袋状のものを容器に装着し、スチームを吹きつけて熱収縮させるタイプの収縮トンネル（スチームトンネル）や、熱風を吹きつけて熱収縮させるタイプの収縮トンネル（熱風トンネル）の内部を、ベルトコンベアーなどにのせて通過させ、熱収縮させて容器に密着させている。

【0007】

ところで、リサイクルの観点から、有色のPETボトルの使用が制限されるに伴い、ボトル自体の着色に代えて、ボトル側面の大部分を熱収縮性ポリエステル系フィルム製のラベルで覆うといった需要（所謂フルラベル用途）も増大しつつある。ところが、PETボトルの側面形状は様々であり、任意の高さ位置で外径が変化するため、一つのボトルを被覆する一つのラベルでも、要求される収縮の程度はボトルの高さ位置で異なる。このため、従来品以上に良好な収縮特性を備え、複雑な側面形状のボトルの被覆に使用した場合でも、優れた収縮仕上り性を発揮できる熱収縮性ポリエステル系フィルムが求められている。

【0008】

さらに、例えば飲料用のPETボトルなどでは、生産性向上のため、ラベル装着、収縮を飲料充填ライン中で行う場合が増えている。このような充填ラインは高速であるため、ラベルの装着・収縮も高速となり、収縮が短時間で行われる傾向にある。よって、熱収縮性ポリエステル系フィルムには、高速装着に耐え得る物性や、短時間で高収縮率となる収縮性能も求められている。

【0009】

加えて最近では、PETボトルなどの各種容器に用いられるラベルには、これらの容器を補強する作用も期待されつつある。しかし、従来の熱収縮性ポリエステル系フィルムから得られるラベルは、こうした補強作用が満足できるものではなかった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、フルラベルに用いても、良好な収縮仕上り性を発揮し得ると共に、収縮被覆した容器を補強し得る機能を有する熱収縮性ポリエステル系フィルムと、該フィルムを用いた熱収縮性ラベルを提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成し得た本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、下記（A）～（C）を満足するものであるところに要旨を有するものである。

（A）10cm×10cmの正形状に切り取った熱収縮性ポリエステル系フィルムの試料について、70℃の温水中に5秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率が10～50%。

（B）10cm×10cmの正形状に切り取った熱収縮性ポリエステル系フィルムの試

料について、85℃の温水中に5秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率が70%以上、最大収縮方向に直交する方向の熱収縮率が10%以下。

(C) 10cm×10cmの正形状に切り取った熱収縮性ポリエステル系フィルムの試料、および最大収縮方向に10%熱収縮させたフィルムを10cm×10cmの正形状に切り取った試料について、95℃の温水中に5秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときに測定される最大収縮方向の熱収縮率を、夫々 X_0 (%)、 X_{10} (%)とすると、下式(1)で示される熱収縮率差 Δ (%)が10~20%。

$$\Delta = X_0 - X_{10} \quad (1)。$$

【0012】

また、上記熱収縮性ポリエステル系フィルムは、最大収縮方向に10%熱収縮した後の該フィルムの、該方向についての熱収縮応力値を、温度90℃、吹き出し速度5m/秒の熱風中、試験片幅20mm、チャック間距離100mmの条件で測定したとき、最大熱収縮応力値が7MPa以上であることが好ましい。

【0013】

さらに、上記熱収縮性ポリエステル系フィルムは、該フィルムの最大収縮方向での厚み変位測定を、長さ50cm、幅5cmの試験片について行ったとき、下式(2)に規定する厚み分布が6%以下であることが推奨される。

$$\text{厚み分布} = [(\text{最大厚み} - \text{最小厚み}) / \text{平均厚み}] \times 100 \quad (2)。$$

【0014】

加えて、上記熱収縮性ポリエステル系フィルムは、275℃での溶融比抵抗値が $0.70 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。

【0015】

また、上記の熱収縮性ポリエステル系フィルムを用いた熱収縮性ラベルも本発明に包含される。

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、公知の多価カルボン酸成分と、多価アルコール成分から形成されるエステルユニットを主たる構成ユニットとする単一の共重合ポリエステル、あるいは2以上のポリエステルの混合物を用いて得られるものである。

【0017】

また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、上記(A)および(B)の条件で測定される熱収縮率が、(A): 10%以上50%以下、(B): 最大収縮方向で70%以上、最大収縮方向に直交する方向で10%以下である。このようなフィルムであれば、比較的短時間の処理で高収縮率となる熱収縮性ラベルを提供できる。

【0018】

通常、熱収縮性フィルム製のラベルを容器などへ被覆収縮させる工程では、上述の熱風トンネルでは、120~200℃程度、風速2~20m/秒程度の熱風中を2~20秒程度で通過させて、また、スチームトンネルでは、75~95℃程度、圧力0.5~20MPa程度のスチーム中を2~20秒程度で通過させて行う。(A)および(B)の全ての熱収縮率が、上記範囲を満足するフィルムは、例えば、複雑な側面形状を有するPETボトルなどの容器に対して、該側面の大部分を覆うための熱収縮性ラベルとして使用したり、側面を覆うラベルに部分的に非常に高い収縮率を要求するような側面形状を有する容器用の熱収縮性ラベルとして使用しても(例えばPETボトル用フルラベルやガラス瓶用フルラベルなどに使用しても)、こうした通常行われる収縮条件下で、極めて美しい収縮仕上がり外観を達成できる。

【0019】

すなわち、(A)の条件で測定される熱収縮率が上記範囲を下回る場合は、低温収縮性が不十分となり、ラベル被覆収縮時の温度が高くする必要が生じて好ましくない。他方、(

A)の条件で測定される熱収縮率が上記範囲を超える場合は、熱収縮によるラベルの飛び上がり(フィルムが急激に収縮することにより上方にずれること)などの不良が生じる傾向にある。(A)の条件で測定される熱収縮率は、15%以上40%以下であることが好ましい。

【0020】

また、(B)の条件で測定される最大収縮方向の熱収縮率が上記範囲を下回る場合は、例えば、ラベルとしてPETボトルなどに被覆収縮させた場合に、より大きな収縮率が要求される部分(例えばボトルの口部分など)で収縮不足が生じる傾向にある。好ましくは75%以上である。なお、(B)の条件で測定される最大収縮方向の熱収縮率は95%以下であることが好ましい。

【0021】

さらに、(B)の条件で測定される最大収縮方向に直交する方向の熱収縮率(直交方向熱収縮率)が上記範囲を超える場合は、タテヒケによる外観不良が発生する。なお、「タテヒケ」とは、収縮後のラベルの長さが不揃いになることで、PETボトルなどに被覆収縮させた後のラベルの上端縁が下向きに湾曲するラインを描いたり、下端縁が上向きに湾曲するラインを描いたりする外観不良をいう。(B)の条件で測定される直交方向熱収縮率は7%以下であることが好ましい。

【0022】

加えて、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、熱収縮前のフィルムについて上記(C)の条件で測定した最大収縮方向の熱収縮率を X_0 (%)、熱収縮前のフィルムを一旦最大収縮方向に10%熱収縮させたフィルムについて、上記(C)の条件で測定した最大収縮方向の熱収縮率を X_1 (%)としたとき、上式(1)で表される熱収縮率差 Δ (%)が10%以上20%以下である。上記熱収縮率差 Δ が上記範囲内となる熱収縮性ポリエステル系フィルムであれば、被覆容器の補強効果を有する熱収縮性ラベルを得ることができる。

【0023】

上記熱収縮率差 Δ が上記範囲を下回る熱収縮性ポリエステル系フィルムから得られる熱収縮性ラベルでは、被覆収縮後の容器の補強効果が不十分となる。本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムにおいて、好ましい熱収縮率差 Δ は17%以下である。なお、熱収縮率差 Δ の下限は、上記熱収縮率 X_1 が、10%熱収縮させたフィルムを用いて測定される値であるため、10%を下回ることはない。

【0024】

ちなみに、通常の熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、一旦10%熱収縮させた後、再び熱収縮をさせた場合の最終的な熱収縮率(最初の熱収縮率10%と、2回目の熱収縮率との合計)は、熱収縮前のフィルムを同じ熱収縮条件で完全に収縮させてしまった場合の熱収縮率よりも、大きく低下する(すなわち、上記熱収縮率差 Δ が上記範囲を超えてしまう)。本発明のフィルムでは、後述するように、フィルムに用いられるポリエステルの組成を好適なものとすると共に、フィルムの延伸条件を制御して、上記範囲内の熱収縮率差 Δ を確保することとしている。

【0025】

なお、上記の「最大収縮方向の熱収縮率」とは、試料の最も多く収縮した方向での熱収縮率の意味であり、最大収縮方向および直交方向は、正方形の縦方向または横方向の長さで決められる。熱収縮率(%)は、10cm×10cmの試料を、(A)の条件で測定される熱収縮率では70℃±0.5℃の温水中に、(B)の条件で測定される熱収縮率では85℃±0.5℃の温水中に、(C)の条件で測定される熱収縮率 X_0 では95℃±0.5℃の温水中に、夫々無荷重状態で5秒間浸漬して熱収縮させた後、直ちに25℃±0.5℃の水中に無荷重状態で10秒間浸漬した後の、フィルムの縦および横方向の長さを測定し、下式

熱収縮率=100×(収縮前の長さ-収縮後の長さ)÷(収縮前の長さ)

に従って求めた値である。

【0026】

また、熱収縮率差 Δ の算出に用いられる上記熱収縮率 X_{10} は、以下のようにして測定する。

【0027】

まず、最大収縮方向に10%熱収縮させたフィルムを作製する。矩形のフィルムの対向する一組の端部のみ把持し得るように、2つのチャックを対向して有する型を用意する。熱収縮性ポリエステル系フィルムを、最大収縮方向に平行に、正方形または長方形に裁断する。裁断後のフィルムを上記型で固定する。固定は、該フィルムの、最大収縮方向に直交する両端部をチャックで把持し、且つチャック間のフィルム長さと、型のチャック間距離の比が、1:0.9となるようにフィルムを弛ませて行う。その後、型に固定したフィルムを、 $95^{\circ}\text{C}\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ の温水中に無荷重状態で5秒間浸漬して熱収縮させた後、直ちに $25^{\circ}\text{C}\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ の水中に無荷重状態で10秒間浸漬し、引き上げる。このフィルムを型からはずし、付着水を除去して、最大収縮方向に10%熱収縮させたフィルムを得る。

【0028】

得られたフィルムから10cm×10cmの試料を裁断し、この試料を用いて上記熱収縮率 X_0 と同じ方法で熱収縮率 X_{10} を測定し、上式(1)により熱収縮率差 Δ を算出する。

【0029】

なお、最大収縮方向に10%熱収縮させたフィルムの作製工程から試料裁断工程に入るまでの時間、および試料裁断工程から(C)の条件での熱収縮工程に入るまでの時間は、いずれもできるだけ短時間とすることが望ましい。また、最大収縮方向に10%熱収縮させたフィルムを試料裁断工程まで保管する場合、裁断した試料を熱収縮工程まで保管する場合は、無緊張状態で、空气中、 25°C 以下の環境下に置き、不要な熱収縮が生じないようにする。

【0030】

また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、最大収縮方向に10%熱収縮した後のフィルムの該方向についての熱収縮応力値を、温度 90°C 、吹き出し速度5m/秒の熱風中、試験片幅20mm、チャック間距離100mmの条件で測定したとき、最大熱収縮応力値が7MPa以上であることが好ましい。上記の最大熱収縮応力値が7MPa以上のフィルムであれば、被覆容器の補強効果がより優れた熱収縮性ラベルを得ることができる。すなわち、上記の最大熱収縮応力値が上記範囲を下回るフィルムから得られる熱収縮性ラベルでは、被覆容器を補強する効果が低下する傾向にある。上記最大熱収縮応力値は10MPa以上であることがより好ましく、11MPa以上であることがさらに好ましい。

【0031】

なお、上記の最大熱収縮応力値は、以下の方法によって測定される。

[1] 熱収縮性ポリエステル系フィルムから、最大収縮方向の長さが200mm、幅20mmの試験片を切り出す。

[2] 熱風式加熱炉を備えた引張試験機(例えば、東洋精機製「テンシロン」)の加熱炉内を 90°C に加熱する。

[3] 送風を止め、加熱炉内に試験片をセットする。チャック間距離は100mm(一定)とし、試験片のチャック間長さと、チャック間距離が、1:0.9となるように、試験片を弛ませてセットする。

[4] 加熱炉の扉を速やかに閉めて、送風(温度 90°C 、吹き出し速度5m/秒の熱風)を再開する。試験片を10%熱収縮させると共に、該熱収縮後の熱収縮応力を検出・測定する。

[5] チャートから最大値を読み取り、これを最大熱収縮応力値(MPa)とする。

【0032】

また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、厚みがより均一であることが好ましく、フィルムの最大収縮方向での厚み変位測定を、長さ50cm、幅5cmの試験片につ

いて行ったとき、上式(2)に規定する厚み分布が6%以下であることが推奨される。

【0033】

上記の厚み分布は、長さ50cm、幅5cmで、フィルムの最大収縮方向を長さ方向とする試験片を10本作成し、夫々の試験片について、接触式厚み計(例えば、アンリツ株式会社製「KG60/A」など)を用いて、長さ方向の厚みを連続的に測定してチャートに出力し、該出力結果から、最大厚み、最小厚み、および平均厚みを求め、これらから上式(2)を用いて厚み分布を算出した後、10本の試験片の厚み分布の平均値を求めることで得られる。

【0034】

上記厚み分布が6%を超えるフィルムでは、印刷工程で、特に多色の図柄を印刷する際の印刷性が劣り、複数の色を重ね合わせる際にズレが生じ易い。また、本発明のフィルムからラベルを製造するために、溶剤接着してチューブ化加工する場合に、フィルムの接着部分の重ね合わせが困難となる。さらに、上記厚み分布が6%を超えるフィルムでは、フィルム製造工程でロール状に巻き取った際に、部分的な巻き硬度の差が生じ、これに起因するフィルムの弛みやシワが発生して、熱収縮性フィルムとして使用できなくなる場合もある。上記の厚み分布は、5%以下がさらに好ましく、4%以下が特に好ましい。

【0035】

さらに、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、275℃での溶融比抵抗値が $0.70 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。このように溶融比抵抗値が小さいと、押出機から溶融押出したフィルムをキャストイングロールで冷却するに際し、ロールに対するフィルムの静電密着性を高めることができる。そのため、冷却固化の安定性を高めることができ、キャストイング速度(生産速度)を向上させることができる。溶融比抵抗値は、 $0.65 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることがより好ましく、 $0.60 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることがさらに好ましい。

【0036】

また、溶融比抵抗値が低く、静電密着性が高いと、フィルム品質を高めることもできる。すなわち、静電密着性が低い場合には、フィルムの冷却固化が不完全となって、キャストイングロールとフィルムとの間に局部的にエアが入り込み、フィルム表面にピンナーバブル(スジ状の欠陥)が発生するおそれがあるが、静電密着性に優れると前記ピンナーバブルの発生を低減することができ、フィルム外観を良好なものとすることができる。

【0037】

加えて溶融比抵抗値が十分に低く、静電密着性が十分に高い場合には、フィルムの厚みを均一化できる。すなわち、キャストイングロールへの静電密着性が低いと、キャストイングした未延伸フィルム原反の厚みが不均一化し、この未延伸フィルムを延伸した延伸フィルムでは、厚みの不均一性がより拡大されてしまうが、静電密着性が十分に高い場合には、延伸フィルムにおいても厚みを均一化できる。

【0038】

フィルムの溶融比抵抗値を上記範囲に制御するためには、フィルム中にアルカリ土類金属化合物と、リン含有化合物とを含有させることが望ましい。アルカリ土類金属化合物だけでも溶融比抵抗値を下げるができるが、リン含有化合物を共存させると溶融比抵抗値を著しく下げることができる。アルカリ土類金属化合物とリン含有化合物とを組み合わせることによって溶融比抵抗値を著しく低減できる理由は明らかではないが、リン含有化合物を含有させることによって、異物の量を減少でき、電荷担体の量を増大できるためと推定される。

【0039】

フィルム中のアルカリ土類金属化合物の含有量は、アルカリ土類金属原子 M^2 を基準として、例えば40ppm(質量基準、以下同じ)以上とすることが好ましく、50ppm以上とすることがより好ましく、60ppm以上とすることがさらに好ましい。アルカリ土類金属化合物の量が少なすぎると溶融比抵抗値を下げるのが困難となる傾向にある。なお、アルカリ土類金属化合物の含有量を多くしすぎても、溶融比抵抗値の低減効果が飽和

してしまい、むしろ異物生成や着色などの弊害が大きくなる傾向にある。そのため、アルカリ土類金属化合物の含有量は、アルカリ土類金属原子 M^2 を基準として、例えば400ppm以下とすることが好ましく、350ppm以下とすることがより好ましく、300ppm以下とすることがさらに好ましい。

【0040】

フィルム中のリン含有化合物の含有量は、リン原子Pを基準として、例えば10ppm（質量基準、以下同じ）以上とすることが好ましく、15ppm以上とすることがより好ましく、20ppm以上とすることがさらに好ましい。リン含有化合物の量が少なすぎると、溶融比抵抗値を十分に下げることが困難となる場合があり、異物の生成量を低減し得ないこともある。なお、リン含有化合物の含有量を多くしすぎても、溶融比抵抗値の低減効果が飽和してしまう。さらにはジエチレングリコールの生成を促進してしまい、しかもその生成量をコントロールすることは困難であるため、フィルム物性が予定していたものと異なるおそれがある。そのため、リン含有化合物の含有量は、リン原子Pを基準として、例えば500ppm以下とすることが好ましく、450ppm以下とすることがより好ましく、400ppm以下とすることがさらに好ましい。

【0041】

アルカリ土類金属化合物およびリン含有化合物でフィルムの溶融比抵抗値を下げる場合、フィルム中のアルカリ土類金属原子 M^2 とリン原子Pとの質量比(M^2/P)は1.5以上（より好ましくは1.6以上、さらに好ましくは1.7以上）であることが望ましい。質量比(M^2/P)を1.5以上とすることによって、溶融比抵抗値を著しく低減できる。なお、質量比(M^2/P)が5.0を超えると異物の生成量が増大したり、異物の生成量が増大したり、フィルムが着色したりする場合がある。そのため質量比(M^2/P)は、5.0以下とすることが好ましく、4.5以下とすることがより好ましく、4.0以下とすることがさらに好ましい。

【0042】

フィルムの溶融比抵抗値をさらに下げするためには、上記アルカリ土類金属化合物およびリン含有化合物に加えて、フィルム中にアルカリ金属化合物を含有させることが望ましい。アルカリ金属化合物は、単独でフィルムに含有させても溶融比抵抗値を下げることはできないが、アルカリ土類金属化合物およびリン含有化合物の共存系に追加することで、溶融比抵抗値を著しく下げることができる。その理由については明らかではないが、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、およびリン含有化合物の三者で錯体を形成することによって、溶融比抵抗値を下げているものと推定される。

【0043】

フィルム中のアルカリ金属化合物の含有量は、アルカリ金属原子 M^1 を基準にして、例えば、0ppm（質量基準、以下同じ）以上とすることが好ましく、5ppm以上とすることがより好ましく、6ppm以上とすることがさらに好ましく、7ppm以上とすることが特に好ましい。なお、アルカリ金属化合物の含有量を多くしすぎても、溶融比抵抗値の低減効果が飽和してしまい、さらには異物の生成量が増大する。そのためアルカリ金属化合物の含有量は、アルカリ金属原子 M^1 を基準にして、例えば、100ppm以下とすることが好ましく、90ppm以下とすることがより好ましく、80ppm以下とすることがさらに好ましい。

【0044】

上記アルカリ土類金属化合物としては、アルカリ土類金属の水酸化物、アルコキシド、脂肪族カルボン酸塩（酢酸塩、酪酸塩など、好ましくは酢酸塩）、芳香族カルボン酸塩（安息香酸塩）、フェノール性水酸基を有する化合物との塩（フェノールとの塩など）などが挙げられる。またアルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなど（好ましくはマグネシウム）が挙げられる。好ましいアルカリ土類金属化合物には、水酸化マグネシウム、マグネシウムメトキシド、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸ストロンチウム、酢酸バリウムなど、特に酢酸マグネシウムが含まれる。上記アルカリ土類金属化合物は、単独で、または2種以上組み合わせ使用できる。

【0045】

上記リン含有化合物としては、リン酸類（リン酸、亜リン酸、次亜リン酸など）、及びそのエステル（アルキルエステル、アリールエステルなど）、並びにアルキルホスホン酸、アリールホスホン酸およびそれらのエステル（アルキルエステル、アリールエステルなど）が挙げられる。好ましいリン化合物としては、リン酸、リン酸の脂肪族エステル（リン酸のアルキルエステルなど；例えば、リン酸モノメチルエステル、リン酸モノエチルエステル、リン酸モノブチルエステルなどのリン酸モノ $C_1 - 6$ アルキルエステル、リン酸ジメチルエステル、リン酸ジエチルエステル、リン酸ジブチルエステルなどのリン酸ジ $C_1 - 6$ アルキルエステル、リン酸トリメチルエステル、リン酸トリエチルエステル、リン酸トリブチルエステルなどのリン酸トリ $C_1 - 6$ アルキルエステルなど）、リン酸の芳香族エステル（リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジルなどのリン酸のモノ、ジ、またはトリ $C_6 - 9$ アリールエステルなど）、亜リン酸の脂肪族エステル（亜リン酸のアルキルエステルなど；例えば、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリブチルなどの亜リン酸のモノ、ジ、またはトリ $C_1 - 6$ アルキルエステルなど）、アルキルホスホン酸（メチルホスホン酸、エチルホスホン酸などの $C_1 - 6$ アルキルホスホン酸）、アルキルホスホン酸アルキルエステル（メチルホスホン酸ジメチル、エチルホスホン酸ジメチルなどの $C_1 - 6$ アルキルホスホン酸のモノまたはジ $C_1 - 6$ アルキルエステルなど）、アリールホスホン酸アルキルエステル（フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジエチルなどの $C_6 - 9$ アリールホスホン酸のモノまたはジ $C_1 - 6$ アルキルエステルなど）、アリールホスホン酸アリールエステル（フェニルホスホン酸ジフェニルなどの $C_6 - 9$ アリールホスホン酸のモノまたはジ $C_6 - 9$ アリールエステルなど）などが例示できる。特に好ましいリン含有化合物には、リン酸、リン酸トリアルキル（リン酸トリメチルなど）が含まれる。これらリン含有化合物は単独で、または2種以上組み合わせて使用できる。

【0046】

上記アルカリ金属化合物としては、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、脂肪族カルボン酸塩（酢酸塩、酪酸塩など、好ましくは酢酸塩）、芳香族カルボン酸塩（安息香酸塩）、フェノール性水酸基を有する化合物との塩（フェノールとの塩など）などが挙げられる。またアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなど（好ましくはナトリウム）が挙げられる。好ましいアルカリ土類金属化合物には、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウムなど、特に酢酸ナトリウムが含まれる。

【0047】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、多価カルボン酸成分と多価アルコール成分から形成されるエステルユニットを主たる構成ユニットとして有する。

【0048】

エステルユニットにおいて多価カルボン酸成分を形成するための多価カルボン酸類としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、オルトフタル酸などの芳香族ジカルボン酸類；アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸類；脂環式ジカルボン酸類；など、およびこれらのエステル形成誘導体などが挙げられる。

【0049】

なお、上述の脂肪族ジカルボン酸類を用いる場合は、フィルムの多価カルボン酸成分100モル%中、脂肪族ジカルボン酸成分が3モル%未満であることが好ましい。詳細は後述するが、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、耐破れ性、強度、耐熱性などを発揮させるために、エチレンテレフタレートユニットを主たる構成ユニットとすることが望ましい。よって、フィルム中の多価カルボン酸成分はテレフタル酸成分が主体となることが推奨されるが、脂肪族ジカルボン酸成分量が3モル%以上である場合、該フィルムから得られる熱収縮性ラベルでは、容器への高速装着に耐え得るだけの剛性（フィルムの腰）が得られない場合がある。

【0050】

また、3価以上の多価カルボン酸類（例えば、トリメリット酸やピロメリット酸、およびこれらの無水物など）は用いないことが好ましい。これらの多価カルボン酸成分を有する熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、十分な熱収縮率が得られ難くなる場合がある。

【0051】

エステルユニットにおいて多価アルコール成分を形成するための多価アルコール類としては、エチレンテレフタレートユニットを形成するため、エチレングリコールが用いられる。その他、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオールなどの脂肪族ジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノールなどの脂環式ジオール、ダイマージオール、ビスフェノール化合物またはその誘導体のアルキレンオキサイド付加物、なども併用可能である。

【0052】

本発明のフィルムでは、炭素数3～6のジオール（例えばプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオールなど）のうち1種以上や、1, 4-シクロヘキサジメタノールを用いて、ガラス転移温度（T_g）を60～75℃に調整したポリエステルを使用することが好ましい。

【0053】

特に、上記の各熱収縮率の確保、収縮仕上り外観の向上、および容器補強効果確保の点で、ネオペンチルグリコールを併用したポリエステルを用いることが望ましい。フィルムの多価アルコール成分100モル%中、ネオペンチルグリコール成分量は15モル%以上、好ましくは18モル%以上であって、27モル%以下、好ましくは25モル%以下であることが推奨される。また、ネオペンチルグリコール以外の炭素数3～6のジオールを用いる場合では、フィルムの多価アルコール成分100モル%中、これらのジオール成分が3モル%以上、好ましくは5モル%以上であって、15モル%以下、好ましくは13モル%以下であることが望ましい。この他、1, 4-シクロヘキサジメタノールを用いる場合では、フィルムの多価アルコール成分100モル%中、1, 4-シクロヘキサジメタノール成分量は15モル%以上、好ましくは18モル%以上であって、27モル%以下、好ましくは25モル%以下とすることが推奨される。

【0054】

なお、上記例示の好適な多価アルコール類を除く炭素数8個以上のジオール（例えばオクタンジオールなど）や、3価以上の多価アルコールは用いないことが好ましい。これらのジオール成分や多価アルコール成分を有する熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、十分な熱収縮率が得られ難くなる場合がある。

【0055】

また、多価アルコール類ではないが、ε-カプロラクトンに代表されるラクトン類も一部使用してもよい。ラクトン類は、開環して両端にエステル結合を有するユニットとなる。

【0056】

フィルムの耐破れ性、強度、耐熱性などを考慮すれば、熱収縮性ポリエステル系フィルムの構成ユニット100モル%中、エチレンテレフタレートユニットが50モル%以上となるように選択することが好ましい。従って、多価カルボン酸成分100モル%中、テレフタル酸成分（テレフタル酸またはそのエステルからなる成分）を50モル%以上、多価アルコール成分100モル%中、エチレングリコール成分を50モル%以上、とすることが好ましい。エチレンテレフタレートユニットは、55モル%以上がより好ましく、60モル%以上がさらに好ましい。

【0057】

熱収縮性ポリエステル系フィルムを構成するポリエステルは常法により熔融重合することによって製造できるが、多価カルボン酸類と多価アルコール類とを直接反応させ得られたオリゴマーを重縮合する、いわゆる直接重合法、多価カルボン酸のメチルエステル体と多価アルコールとをエステル交換反応させたのちに重縮合する、いわゆるエステル交換法な

どが挙げられ、任意の製造法を適用することができる。また、その他の重合方法によって得られるポリエステルであってもよい。ポリエステルの重合度は、固有粘度にして0.3～1.3 dl/gのものが好ましい。

【0058】

重合触媒としては、慣用の種々の触媒が使用でき、例えば、チタン系触媒、アンチモン系触媒、ゲルマニウム系触媒、スズ系触媒、コバルト系触媒、マンガン系触媒など、好ましくはチタン系触媒（チタニウムテトラブトキシドなど）、アンチモン系触媒（三酸化アンチモンなど）、ゲルマニウム系触媒（二酸化ゲルマニウムなど）、コバルト系触媒（酢酸コバルトなど）などが挙げられる。

【0059】

アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、リン含有化合物の添加時期は特に限定されず、エステル化反応前、エステル化中、エステル化終了から重合工程開始までの間、重合中、および重合後のいずれの段階であってもよいが、好ましくはエステル化工程の後の任意の段階、さらに好ましくはエステル化終了から重合工程開始までの間である。エステル化工程の後にアルカリ土類金属化合物、リン含有化合物（および必要に応じてアルカリ金属化合物）を添加すると、それ以前に添加する場合に比べて異物の生成量を低減できる。

【0060】

また、必要に応じて、シリカ、二酸化チタン、カオリン、炭酸カルシウムなどの微粒子をフィルム原料に添加してもよく、さらに酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、着色剤、抗菌剤などを添加することもできる。

【0061】

ポリエステルフィルムは、後述する公知の方法で得ることができるが、熱収縮性ポリエステル系フィルムにおいて、複数の成分をフィルム中に含有させる手段としては、共重合を行ってこの共重合ポリエステルの単独使用方式と、異なる種類のホモポリエステルあるいは共重合ポリエステルのブレンドする方式がある。

【0062】

共重合ポリエステルの単独使用方式では、所定の組成の多価アルコール類と、所定の組成の多価カルボン酸類とから得られる共重合ポリエステルを用いればよい。一方、異なる組成のポリエステルのブレンドする方式では、ブレンド比率を変更するだけでフィルムの特性を容易に変更でき、多品種のフィルムの工業生産にも対応できるため、好ましく採用することができる。

【0063】

ブレンド法では、具体的には、Tgの異なる2種以上のポリエステルのブレンドして使用することが好ましい。ブレンドするポリエステルは3種以上であってもよい。

【0064】

なお、2種以上のポリエステルのブレンドして用いることで、例えば、ポリエステル同士が相溶せず、フィルムが白化するなどのトラブルが懸念される。しかし、通常は、後述するフィルム押出工程において、加熱されることでエステル交換反応が生じ、フィルムに含まれるポリエステル全体が共重合ポリエステルとなる結果、上記の白化などのトラブルは回避されることが判明している。こうしたエステル交換反応による共重合体化は、例えば、Tgの異なる2種以上のポリエステルブレンドから得られるフィルムについて、公知の方法で測定したTgが単一の値となることから確認できる。

【0065】

具体的なフィルムの製造方法としては、原料ポリエステルチップをホップドライヤー、バドルドライヤーなどの乾燥機、または真空乾燥機を用いて乾燥し、押出機を用いて200～300℃の温度でフィルム状に押し出す。あるいは、未乾燥のポリエステル原料チップをベント式押出機内で水分を除去しながら同様にフィルム状に押し出す。押し出し際にはTダイ法、チューブラ法など、既存のどの方法を採用しても構わない。押し出し後は、急冷して未延伸フィルムを得る。ここでいう未延伸フィルムには、製造工程でのフィルム送

りのために必要な張力が作用したフィルムも含まれる。

【0066】

本発明のフィルムは、単一の層からなるフィルムでもよいが、2以上の層（例えば、2層、3層、4層など）を積層した積層フィルムであってもよい。積層フィルムとする場合には、各層に同じ組成のポリエステルを採用してもよいが、層毎に異なる組成のポリエステルを用いることも好ましい。また、3層とする場合では、両外層に同一の組成のポリエステルを用い、中心層に他の組成のポリエステルを用いる構成とすることも推奨される。このような積層フィルムとする場合の積層方法は特に限定されないが、例えば、公知の共押出法などにより、上記の未延伸フィルムを得る方法が採用可能である。

【0067】

なお、上述したように、上記押出機とキャストイングロールの間に電極を配設し、電極とキャストイングロールとの間に電圧を印加し、静電的にフィルムをロールに密着させることも、フィルムの厚み分布の均一化を図る点で推奨される。

【0068】

上記未延伸フィルムに対して延伸処理を行う。延伸処理は、上記キャストイングロールなどによる冷却後、連続して行ってもよいし、冷却後、一旦ロール状に巻き取り、その後行ってもよい。なお、最大収縮方向がフィルム横（幅）方向であることが、生産効率上、実用的であるので、以下、最大収縮方向を横方向とする場合の延伸法の例を示す。なお、最大収縮方向をフィルム縦（長手）方向とする場合も、下記方法における延伸方向を90°変えるなど、通常の操作に準じて延伸することができる。

【0069】

熱収縮性ポリエステル系フィルムの厚み分布を均一化させ、上記上限値以下とすることに着目すれば、テンターなどを用いて横方向に延伸する際、延伸工程に先立って予備加熱工程を行うことが好ましく、この予備加熱工程では、熱伝導係数が $0.00544 \text{ J/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ ($0.0013 \text{ カロリー/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$) 以下となるように、低風速で、フィルム表面温度が $T_g + 0^\circ\text{C} \sim T_g + 60^\circ\text{C}$ の範囲内のある温度になるまで加熱を行うことが好ましい。

【0070】

横方向の延伸は、 $T_g - 5^\circ\text{C} \sim T_g + 15^\circ\text{C}$ の範囲内の所定温度で行う。なお、本発明のフィルムにおいて、上記(A)および(B)の熱収縮率、および熱収縮率差 Δ を上記範囲内とし、さらには上記最大熱収縮応力値を上記範囲内とするには、延伸を2段階以上に分けて行えばよい。以下、2段階で延伸する場合を例にとって説明する。

【0071】

まず、1段階目の延伸を行う。延伸倍率は、未延伸フィルムに対して4.4倍以上6.0倍以下、好ましくは4.8倍以上5.5倍以下とする。1段階目の延伸温度は、上記の温度($T_g - 5^\circ\text{C} \sim T_g + 15^\circ\text{C}$ の範囲内の所定温度)とする。

【0072】

次に、フィルムを延伸方向に緊張させた状態で熱固定を行うことが好ましい。その際の緊張率は、1段階目の延伸後のフィルムに対して1%以上6%以下、好ましくは2%以上5%以下とすることが推奨される。また、熱固定温度は、1段階目の延伸温度と同じにするか、上記の温度範囲内で、1段階目の延伸温度よりも1~5℃程度低くし、熱固定時間は0.5秒以上5秒以下、好ましくは1秒以上3秒以下とすることが望ましい。

【0073】

次に、2段階目の延伸を行う。延伸倍率は、熱固定後（熱固定を実施しない場合は1段階目の延伸後）のフィルムに対して1.1倍以上1.5倍以下（好ましくは1.3倍以下）とする。2段階目の延伸温度は、熱固定温度と同じにするか、上記の温度範囲内で、熱固定温度よりも1~5℃程度低くすることが好ましい。

【0074】

その後、好ましくはフィルムにわずかに緊張をかけつつ、冷却して熱収縮性ポリエステル系フィルムを得る。冷却時の緊張率は、2段階目の延伸後のフィルムに対して、0.1~

3%とすることが好ましい。

【0075】

なお、延伸の工程を3段階とする場合には、2段階目の延伸と3段階目の延伸の間に上記熱固定工程を入れることが望ましい。熱固定工程の条件は、上記の熱固定条件に準じて決定すればよい。また、3段階目の延伸条件も、上記2段階目の延伸条件に準じて決定すればよい。

【0076】

フィルムの熱収縮率制御などの観点からは、延伸の段階数は多い方が好ましいが、あまり段階数が多過ぎる場合、工業生産における延伸設備の設計が困難となるため、6段階以下、好ましくは4段階以下とすることが望ましい。

【0077】

この横延伸工程においては、フィルム表面温度の変動を小さくすることのできる設備を使用することが好ましい。すなわち、延伸工程には、延伸前の予備加熱工程、延伸工程、延伸後の熱処理工程、緩和処理、再延伸処理工程などがあるが、特に、予備加熱工程、延伸工程および延伸後の熱処理工程において、任意ポイントにおいて測定されるフィルムの表面温度の変動幅が、平均温度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以内であることが好ましく、平均温度 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 以内であればさらに好ましい。フィルムの表面温度の変動幅が小さいと、フィルム全長に亘って同一温度で延伸や熱処理されることになって、熱収縮挙動やその他の物性が均一化するためである。

【0078】

延伸の方法としては、テンターでの横1軸延伸ばかりでなく、縦方向に1.0倍～4.0倍、好ましくは1.1倍～2.0倍の延伸を施してもよい。このように2軸延伸を行う場合は、逐次2軸延伸、同時2軸延伸のいずれでもよく、必要に応じて、再延伸を行ってもよい。また、逐次2軸延伸においては、延伸の順序として、縦横、横縦、縦横縦、横縦横などのいずれの方式でもよい。これらの縦延伸工程あるいは2軸延伸工程を採用する場合においても、横延伸と同様に、予備加熱工程、延伸工程等において、フィルム表面温度の変動をできるだけ小さくすることが好ましい。

【0079】

上記のフィルム表面温度の変動を小さくできる設備としては、例えば、フィルムを加熱する熱風の風速を制御するためにインバーターを取り付け、風速の変動を抑制できる設備や、熱源に500kPa以下(5kgf/cm²以下)の低圧蒸気を使用して、熱風の温度変動を抑制できる設備などが挙げられる。

【0080】

延伸に伴うフィルムの内部発熱を抑制し、幅方向のフィルム温度斑を小さくする点に着目すれば、延伸工程の熱伝達係数は、 $0.00377\text{ J/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^{\circ}\text{C}$ (0.0009 カロリー/cm² · sec · °C) 以上とすることが好ましい。 $0.00544 \sim 0.00837\text{ J/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^{\circ}\text{C}$ ($0.0013 \sim 0.0020$ カロリー/cm² · sec · °C) がより好ましい。

【0081】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムの厚みは特に限定するものではないが、例えばラベル用熱収縮性ポリエステル系フィルムとしては、10～100 μm が好ましく、20～60 μm がさらに好ましい。

【0082】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムを用いて得られる熱収縮性ラベルは、PETボトルなどのフルラベル(部分的に高収縮率が要求されるようなラベル)に用いても、良好な収縮仕上がり外観を呈することができる。また、短時間の処理で高収縮率となり得る。さらに、被覆収縮されたPETボトルなどの容器を補強する効果も有する。

【0083】

上記熱収縮性ポリエステル系フィルムを熱収縮性ラベルとするには、例えば、収縮前の熱収縮性フィルムを、温度・湿度を制御した環境内に所定時間保管した後取り出し、公知の

チューブ状成形装置を用いて、フィルム片端の片面の端縁から少し内側に接着用溶剤を所定幅で塗布し、直ちにフィルムを丸めて端部を重ね合わせて接着し、チューブに加工する。このチューブを所定長さに裁断して本発明の熱収縮性ラベルとすることができる。

【0084】

フィルムの接着は、フィルムの一部を溶融させる溶融接着法を採用することも可能であるが、ラベルの熱収縮特性の変動などを抑制する観点からは、溶剤を用いて行うことが好ましい。使用し得る溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素；塩化メチレン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素；フェノールなどのフェノール類；テトラヒドロフランなどのフラン類；1,3-ジオキソランなどのオキソラン類；などの有機溶剤が挙げられるが、中でも、安全性が高い点で、1,3-ジオキソランが望ましい。

【0085】

上記の熱収縮性ラベルは、PETボトルなどの容器に装着した後、上述したような公知の熱収縮手段（熱風トンネルやスチームトンネルなど）で熱収縮させて、被覆させることができる。

【0086】

本発明の熱収縮性ラベルを被覆収縮させたPETボトルは、例えば、従来のPETボトルよりも重さが30%程度少ないものであっても、例えば輸送や販売などの際に、従来のPETボトルと同様に取り扱うことができる程度に補強されている。なお、この場合、PETボトルの胴部表面積の75%以上がラベルで覆われていることが好ましい。

【0087】

例えば、本発明の熱収縮性フィルムから以下のようにして得られるラベルでは、後記方法によって測定されるボトル径変化率が、好ましくは10%以下、より好ましくは7%以下であり、優れた容器補強効果を発揮し得る。

【0088】

フィルムの片端の片面の端縁から少し内側に1,3-ジオキソランを 2 ± 1 mm幅で塗布し（塗布量： 3.0 ± 0.3 g/mm²）、該端部を重ね合わせた後、長さ14 cm、直径6.7 cmのサイズに裁断して円筒状ラベルを得る。質量20.5 gの500 mL丸型PETボトル〔高さ21 cm、中央部（胴部）直径6.5 cm〕に500 mLの水を充填した後密封し、これに上記の円筒状ラベルを装着して、ゾーン温度85℃のスチームトンネルを2.5秒で通過させて該ラベルを収縮させる。このようにして得られるラベル被覆ボトルの側面中央部に、東洋精機社製「ストログラフV10-C」を用いて圧縮モードで15 kgの荷重を掛けたときのボトル中央部の径（ W_1 ）を測定し、下記式に従ってボトル径変化率（%）を求める。

$$\text{ボトル径変化率（\%）} = 100 \times (W_1 - W_2) / W_2$$

ここで、 W_2 は、荷重を掛ける前のボトル中央部の径である。

【0089】

なお、上記ボトル径変化率が10%を超えるようなラベルでは、例えば自動販売機内で被覆容器が落下した場合に、該容器が変形し易く、詰まりなどの原因となることがあるため、好ましくない。

【0090】

【実施例】

以下、実施例によって本発明をさらに詳述するが、下記実施例は本発明を制限するものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施する場合は、本発明に含まれる。なお、本実施例で用いる「ppm」は質量基準である。また、実施例および比較例で得られたフィルムの物性の測定方法は、以下の通りである。

【0091】

（1）熱収縮率

フィルムを10 cm×10 cmの正方形に裁断し、下記（A）、（B）および（C）の温度の温水中に、無荷重状態で5秒浸漬して熱収縮させた後、25℃±0.5℃の水中に1

0秒浸漬させ、該水中から引き出して試料の縦および横方向の長さを測定し、下記式に従って求める。

熱収縮率(%) = $100 \times (\text{収縮前の長さ} - \text{収縮後の長さ}) \div (\text{収縮前の長さ})$

ここで、(A) : $75^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、(B) : $85^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、(C) : $95 \pm 0.5^\circ\text{C}$ である。最も収縮率の大きい方向を最大収縮方向とする。

【0092】

(2) 熱収縮率差

矩形のフィルムの対向する一組の端部のみ把持し得るように、2つのチャックを対向して有する型を用意する。熱収縮性ポリエステル系フィルムを、最大収縮方向に平行に、正方形または長方形に裁断する。裁断後のフィルムを上記型で固定する。固定は、該フィルムの、最大収縮方向に直交する両端部をチャックで把持し、且つチャック間のフィルム長さと、型のチャック間距離の比が、1 : 0.9となるようにフィルムを弛ませて行う。その後、型に固定したフィルムを、 $95^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ の温水中に無荷重状態で5秒間浸漬して熱収縮させた後、直ちに $25^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ の水中に無荷重状態で10秒間浸漬し、引き上げる。このフィルムを型からはずし、付着水を除去して、最大収縮方向に10%熱収縮させたフィルムを得る。その後、このフィルムを無緊張状態で、空气中、 25°C 以下の環境下に置き、できるだけ短時間で次の工程に供する。

【0093】

このフィルムを $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ の正方形に裁断し、 $95 \pm 0.5^\circ\text{C}$ の温水中に、無荷重状態で5秒浸漬して熱収縮させた後、 $25^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ の水中に10秒浸漬させ、該水中から引き出して試料の縦および横方向の長さを測定し、上記の熱収縮率算出式に従って最大収縮方向の熱収縮率 X_1 を求める。また、上記(1)の(C)の条件で求められる最大収縮方向の熱収縮率を X_0 とする。これらの値から、上式(1)に従って、熱収縮率差 Δ (%)を算出する。

【0094】

(3) 最大熱収縮応力値

加熱炉付き引張試験機(東洋精機株式会社製「テンシロン」)を用いて測定する。熱収縮前のフィルムから、最大収縮方向の長さが 200mm で、幅が 20mm の試料を切り出し、予め 90°C に加熱しておいた引張試験機の送風を止め、試料をチャック間距離 100mm とし、試験片のチャック間長さと、チャック間距離が、1 : 0.9となるように、試験片を弛ませて取り付けした後、速やかに加熱炉の扉を閉め、(温度 90°C 、吹き出し速度 $5\text{m}/\text{秒}$ の熱風を、奥、左および右の三方向から供給)を開始した時に検出される収縮応力を測定し、測定チャートから10%収縮後の最大熱収縮応力値(MPa)を求める。

【0095】

(4) 厚み分布

長さ 50cm 、幅 5cm で、フィルムの最大収縮方向を長さ方向とする試験片を10本作成し、夫々の試験片について、接触式厚み計(例えば、アンリツ株式会社製「KG60/A」など)を用いて、長さ方向の厚みを連続的に測定してチャートに出力し、該出力結果から、最大厚み、最小厚み、および平均厚みを求め、これらから上式(2)を用いて厚み分布を算出した後、10本の試験片の厚み分布の平均値を求め、フィルムの厚み分布とする。

【0096】

(5) 溶融比抵抗値

温度 275°C で溶融した試料(フィルム)中に一対の電極板を挿入し、 120V の電圧を印加する。その際の電流を測定し、下式に基づいて溶融比抵抗値 S_i ($\Omega \cdot \text{cm}$)を算出する。

$$S_i = (A/I) \times (V/i_o)$$

ここで、A : 電極の面積(cm^2)、I : 電極間距離(cm)、V : 電圧(V)、 i_o : 電流(A)である。

【0097】

(6) 収縮仕上り性

フィルムに東洋インキ製造株式会社製の草色、金色、白色のインキで3色印刷し、温度 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $85 \pm 2\%$ に制御した環境内に250時間保管した後取り出し、チューブ状成形装置を用いて、フィルムの片端の片面の端縁から少し内側に1,3-ジオキソランを $2 \pm 1\text{mm}$ 幅で塗布し（塗布量： $3.0 \pm 0.3\text{g/mm}^2$ ）、直ちにフィルムを丸めて端部を重ね合わせて接着してチューブとし、平らにつぶした状態で巻き取る。このチューブを裁断して高さ14cm、直径6.7cmの円筒状ラベルとする。このラベルを、水を充填させた500mL丸型PETボトル〔高さ21cm、中央部（胴部）直径6.5cm〕に装着し、フジアステック社製のスチームトンネル（SH-1500-L）中を、トンネル通過時間2.5秒、ゾーン温度 85°C の条件でラベル全量を通過させて、ラベルを収縮させる（ $n=20$ ）。収縮仕上りの程度を目視で判断し、収縮仕上り性を2段階で評価する。基準は、○：シワ、飛び上がり、収縮不足のいずれも発生なし、×：シワ、飛び上がり、または収縮不足が発生、とする。

【0098】

(7) 容器補強効果

チューブ状成形装置を用いて、フィルムの片端の片面の端縁から少し内側に1,3-ジオキソランを $2 \pm 1\text{mm}$ 幅で塗布し（塗布量： $3.0 \pm 0.3\text{g/mm}^2$ ）、直ちにフィルムを丸めて端部を重ね合わせて接着してチューブとし、平らにつぶした状態で巻き取る。このチューブを裁断して高さ14cm、直径6.7cmの円筒状ラベルとする。質量：20.5gの500mL丸型PETボトル〔高さ21cm、中央部（胴部）直径6.5cm〕に500mLの水を充填した後密封し、これに上記の円筒状ラベルを装着し、その後フジアステック社製のスチームトンネル（SH-1500-L）中を、トンネル通過時間2.5秒、ゾーン温度 85°C の条件でラベル全量を通過させてラベルを収縮させる。

【0099】

このようにして得られるラベル被覆ボトルの側面中央部に、東洋精機社製「ストログラフV10-C」を用いて圧縮モードで15kgの荷重を掛けたときのボトル中央部の径（ W_1 ）を測定し、下記式に従ってボトル径変化率（%）を求める。

$$\text{ボトル径変化率（\%）} = 100 \times (W_1 - W_2) / W_2$$

ここで、 W_2 は、荷重を掛ける前のボトル中央部の径である。

【0100】

合成例1

エステル化反応間に、多価カルボン酸類としてジメチルテレフタレート100モル%、多価アルコール類としてエチレングリコール100モル%を、多価カルボン酸類に対して2.2倍（モル比）で仕込み、触媒として三酸化アンチモンを、多価カルボン酸類に対して0.04モル%、酢酸マグネシウム四水和物を形成されるポリエステルに対しMg原子換算で81ppmとなるように、同時に仕込み、攪拌しながら 230°C まで昇温し、エステル交換反応を120分常圧で行った。エステル交換反応の終了は、所定量のメタノールが留去したところとした。エステル交換反応終了後、トリメチルホスフェートをP原子換算で形成されるポリエステルに対して58ppmとなるように添加し、85分かけて減圧しながら 280°C まで温度上げ、熔融粘度が7000ポイズになるまで約40分重縮合反応を行ってポリエステルAを得た。

【0101】

合成例2～7

合成例1と同様にして、表1に示すポリエステルB～Gを合成した。なお、合成例2および3では、重合触媒として、三酸化アンチモンを、Sb原子がポリエステルに対して160ppmとなるように用いて、ポリエステルBおよびCを得た。また、合成例4では、重合触媒としてチタニウムテトラブトキシドを、Ti原子がポリエステルに対して90ppmとなるように用いてポリエステルDを得た。さらに合成例6では、重合触媒として酢酸コバルト四水和物を、Mg原子がポリエステルに対して20ppmとなるようにし、さらにチタニウムテトラブトキシドを、Ti原子がポリエステルに対して15ppmとなるよ

うに用いて、ポリエステルFを得た。合成例7では、重合触媒については合成例1と同様とした。

【0102】

上記合成例1～7で得られたポリエステルA～Gを表1に示す。なお表1中、DMT：ジメチルテレフタレート、DMN：ジメチルナフタレート、EG：エチレングリコール、NPG：ネオペンチルグリコール、BD：1，4－ブタンジオール、CHDM：1，4－シクロヘキサジメタノール、PPG：プロパンジオールである。

【0103】

【表1】

| ポリエステル | 仕込み組成 | | | | | | | |
|--------|---------------|-----|-----|-----|---------------|------|-----|--|
| | 多価カルボン酸類(モル%) | | | | 多価アルコール類(モル%) | | | |
| | DMT | DMN | EG | NPG | BD | CHDM | PPG | |
| A | 100 | — | 100 | — | — | — | — | |
| B | 100 | — | 60 | 40 | — | — | — | |
| C | 100 | — | 70 | 30 | — | — | — | |
| D | 100 | — | — | — | 100 | — | — | |
| E | — | 100 | 100 | — | — | — | — | |
| F | 100 | — | 70 | — | — | 30 | — | |
| G | 100 | — | — | — | — | — | 100 | |

【0104】

実験1

夫々別個に予備乾燥したポリエステルAのチップを15質量%、ポリエステルチップBのチップを75質量%、ポリエステルDのチップを10質量%の割合で混合した後、単軸押

出機を用いて280℃で溶融押出し(Tダイ)、その後キャストイングロールで急冷して、厚さ260 μ mの未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを100℃で3秒間予熱した後、テンターで横方向(フィルム幅方向)に延伸した。延伸は、まず、77℃で4.75倍に延伸し(1段階目)、次いで77℃で5秒間、1段階目終了時のフィルム幅に対し3%緊張させ(熱固定)、次いで75℃で、熱固定終了時のフィルム幅の1.1倍に延伸(2段階目)して行った。次いで、2段階目の延伸終了時のフィルム幅に対し、1%の緊張をかけつつ冷却して、厚さ50 μ mのポリエステル系フィルムNo. 1を得た。得られたフィルムの評価結果を表4に示す。

【0105】

実験2

ポリエステルチップの混合比を表2に示すように変更した他は、実験1と同様にして、厚さ260 μ mの未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムについて、実験1と同様にして延伸を施し、厚さ50 μ mのポリエステル系フィルムNo. 2を得た。得られたフィルムの評価結果を表4に示す。

【0106】

実験3

ポリエステルチップの混合比を表2に示すように変更した他は、実験1と同様にして、厚さ260 μ mの未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムについて、表3に示す条件に変更した他は、実験1と同様にして延伸を施し、厚さ50 μ mのポリエステル系フィルムNo. 3を得た。得られたフィルムの評価結果を表4に示す。

【0107】

実験4

ポリエステルチップの混合比を表2に示すように変更した他は、実験1と同様にして、厚さ260 μ mの未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムについて、表3に示す条件に変更した他は、実験1と同様にして延伸を施し、厚さ50 μ mのポリエステル系フィルムNo. 4を得た。得られたフィルムの評価結果を表4に示す。

【0108】

実験5

ポリエステルチップの混合比を表2に示すように変更した他は、実験1と同様にして、厚さ260 μ mの未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムについて、表3に示す条件に変更した他は、実験1と同様にして延伸を施し、厚さ50 μ mのポリエステル系フィルムNo. 5を得た。得られたフィルムの評価結果を表4に示す。

【0109】

実験6

ポリエステルチップの混合比を表2に示すように変更した他は、実験1と同様にして、厚さ260 μ mの未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムについて、表3に示す条件に変更した他は、実験1と同様にして延伸を施し、厚さ50 μ mのポリエステル系フィルムNo. 6を得た。得られたフィルムの評価結果を表4に示す。

【0110】

実験7

ポリエステルチップの混合比を表2に示すように変更した他は、実験1と同様にして、厚さ260 μ mの未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムについて、表3に示す条件に変更した他は、実験1と同様にして延伸を施し、厚さ50 μ mのポリエステル系フィルムNo. 7を得た。得られたフィルムの評価結果を表4に示す。

【0111】

実験8

両外層および中心層からなる3層の積層ポリエステル系フィルムNo. 8を得た。中心層には、夫々別個に予備乾燥したポリエステルAのチップを15質量%、ポリエステルCのチップを75質量%、ポリエステルDのチップを10質量%の割合で混合して用いた。また、両外層には、夫々別個に予備乾燥したポリエステルAのチップを15質量%、ポリエ

ステルFのチップを85質量%の割合で混合して用いた。これらの混合ポリエステルチップを、Tダイを有する単軸押出機を用いて280℃で共押出し、その後キャストイングロールで急冷して、両外層の厚さが夫々65 μm 、中心層の厚さが130 μm の3層構造の未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムについて、表3に示す条件に変更した他は、実験1と同様にして延伸を施し、厚さ50 μm （両外層の厚さが夫々12.5 μm 、中心層の厚さが25 μm ）の積層ポリエステル系フィルムNo. 8を得た。得られたフィルムの評価結果を表4に示す。

【0112】

実験9

ポリエステルチップの混合比を表2に示すように変更した他は、実験1と同様にして、厚さ260 μm の未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムについて、表3に示す条件に変更した他は、実験1と同様にして延伸を施し、厚さ50 μm のポリエステル系フィルムNo. 9を得た。得られたフィルムの評価結果を表4に示す。

【0113】

実験10

ポリエステルチップの混合比を表2に示すように変更した他は、実験1と同様にして、厚さ200 μm の未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムについて、表3に示す条件に変更した他は、実験1と同様にして延伸を施し、厚さ50 μm のポリエステル系フィルムNo. 10を得た。得られたフィルムの評価結果を表4に示す。

【0114】

【表2】

| | 層構成 | ポリエステル混合組成(質量%) | | | | | | |
|------------|--------------------|-----------------|----|----|----|----|----|----|
| | | A | B | C | D | E | F | G |
| フィルムNo. 1 | 単層 | 15 | 75 | — | 10 | — | — | — |
| フィルムNo. 2 | 単層 | 10 | 80 | — | 10 | — | — | — |
| フィルムNo. 3 | 単層 | 15 | 80 | — | 5 | — | — | — |
| フィルムNo. 4 | 単層 | 15 | — | 75 | 10 | — | — | — |
| フィルムNo. 5 | 単層 | — | — | — | 15 | 85 | — | — |
| フィルムNo. 6 | 単層 | 15 | — | — | — | — | 85 | — |
| フィルムNo. 7 | 単層 | 15 | — | 75 | — | — | — | 10 |
| フィルムNo. 8 | 3層積層 中心層 両外層 | 15 | — | 75 | 10 | — | — | — |
| | | 15 | — | — | — | — | 85 | — |
| フィルムNo. 9 | 単層 | 40 | — | 50 | 10 | — | — | — |
| フィルムNo. 10 | 単層 | 15 | 75 | — | 10 | — | — | — |

【0115】
【表3】

| | 延伸条件 | | | | | | | |
|------------|-----------|------------|------------|------------|-----------|-----------|------------|--------------------|
| | 延伸1段階目 | | 熱固定 | | | 延伸2段階目 | | 冷却時の 緊張率 (%) |
| | 倍率 (倍) | 温度 (°C) | 緊張率 (%) | 温度 (°C) | 時間 (秒) | 倍率 (倍) | 温度 (°C) | |
| フィルムNo. 1 | 4.75 | 77 | 3 | 77 | 5 | 1.1 | 75 | 1 |
| フィルムNo. 2 | 4.75 | 77 | 3 | 77 | 5 | 1.1 | 75 | 1 |
| フィルムNo. 3 | 4.75 | 80 | 3 | 80 | 5 | 1.1 | 78 | 1 |
| フィルムNo. 4 | 4.75 | 78 | 0 | — | — | 1.1 | 78 | 0 |
| フィルムNo. 5 | 4.75 | 95 | 3 | | | 1.1 | 75 | 1 |
| フィルムNo. 6 | 4.75 | 80 | 3 | | | 1.1 | 75 | 1 |
| フィルムNo. 7 | 4.75 | 77 | 3 | | | 1.1 | 75 | 1 |
| フィルムNo. 8 | 4.75 | 78 | 3 | | | 1.1 | 75 | 1 |
| フィルムNo. 9 | 4.75 | 84 | 0 | — | — | 1.1 | 77 | 0 |
| フィルムNo. 10 | 3.64 | 78 | 0 | — | — | 1.1 | 78 | 0 |

【0116】

なお、表3中、1段階目の延伸時の延伸倍率は、フィルム幅に対する比率、熱固定の際の緊張率は、1段階目の延伸後のフィルム幅に対する比率、2段階目の延伸時の延伸倍率は、熱固定後（熱固定を実施しない場合は1段階目延伸後）のフィルム幅に対する比率、冷却時の緊張率は、2段階目の延伸後のフィルム幅に対する比率である。また、フィルムNo. 4、9および10において、熱固定の緊張率「0%」は、熱固定工程を設けていないことを、冷却時の緊張率「0%」は、2段階目の延伸後、緊張をかけずにフィルムを冷却したことを意味する。

【0117】

【表4】

| | 熱収縮率 (%) | | | 熱収縮率差 Δ (%) | 最大 熱収縮 応力値 (MPa) | 収縮 仕上り性 | 厚み分布 (%) | 溶融 比抵抗値 ($\times 10^8$ $\Omega \cdot \text{cm}$) | ボトル径 変化率 (%) |
|------------|----------|------------|------|----------------|---------------------------|------------|-------------|---|--------------------|
| | (A) | (B) | | | | | | | |
| | | 最大収縮 方向 | 直交方向 | | | | | | |
| フィルムNo. 1 | 30 | 78 | -1 | 10 | 12 | ○ | 0.8 | 0.32 | 6.0 |
| フィルムNo. 2 | 43 | 78 | -3 | 11 | 12 | ○ | 0.9 | 0.27 | 6.1 |
| フィルムNo. 3 | 48 | 78 | -3 | 11 | 14 | ○ | 0.7 | 0.31 | 5.9 |
| フィルムNo. 4 | 30 | 78 | -1 | 22 | 8 | ○ | 1.3 | 0.32 | 6.7 |
| フィルムNo. 5 | 15 | 76 | 2 | 15 | 10 | ○ | 1.0 | 0.65 | 6.5 |
| フィルムNo. 6 | 13 | 76 | -1 | 16 | 14 | ○ | 0.9 | 0.31 | 5.9 |
| フィルムNo. 7 | 42 | 77 | 1 | 11 | 11 | ○ | 1.1 | 0.41 | 6.3 |
| フィルムNo. 8 | 45 | 78 | 0 | 10 | 12 | ○ | 1.0 | 0.32 | 6.0 |
| フィルムNo. 9 | 20 | 70 | 1 | 30 | 5 | × | 2.0 | 0.55 | 8.0 |
| フィルムNo. 10 | 17 | 74 | 8 | 26 | 6 | × | 2.5 | 0.32 | 9.0 |

【0118】

【発明の効果】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは以上のように構成されており、部分的に高い収縮率が要求される場合であっても、比較的低温域での収縮により、美しい収縮仕上り外観を得ることができる。また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムから得られる熱収縮性ラベルは、被覆容器の補強効果に優れている。

【0119】

よって、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムおよび熱収縮性ラベルは、PETボトルなどのフルラベルをはじめとする各種被覆ラベルなどに好適である。

(72)発明者 永野 熙

愛知県犬山市大字木津字前畑3 4 4 番地 東洋紡績株式会社犬山工場内

Fターム(参考) 4F071 AA43 AF61 AH06 BB06 BB07 BB08 BC01 BC12 BC17